

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-103905

(P2003-103905A)

(43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6
			1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-298427(P2001-298427)

(22) 出願日 平成13年9月27日(2001.9.27)

(71) 出願人 000003980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 金子 智

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 坂口 博

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

Fターム(参考) 2C056 FC06 HA44

2H086 BA02 BA15 BA20 BA21 BA33

BA35 BA46

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録物の作成方法

(57) 【要約】

【課題】 フォトリソの高光沢、高インク吸収性のインクジェット記録材料に形成された印字画像の耐ガス性が飛躍的に改良される記録物の作成方法の提供。

【解決手段】 フィルムを貼り合耐水性支持体上に無機微粒子と親水性バインダーと架橋剤を含有する多孔質のインク受容層を有するインクジェット記録材料に印字した後、記録した表面にラミネートフィルムを貼り合わせることを特徴とするインクジェット記録物の作成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐水性支持体上に無機微粒子と親水性バインダーと架橋剤を含有する多孔質のインク受容層を有するインクジェット記録材料に印字した後、記録した表面にラミネートフィルムを貼り合わせることを特徴とするインクジェット記録物の作成方法。

【請求項2】 無機微粒子が一次平均粒径30nm以下の無機微粒子である請求項1記載のインクジェット記録物の作成方法。

【請求項3】 親水性バインダーに対する無機微粒子の質量比が2.5以上である請求項1または2記載のインクジェット記録物の作成方法。

【請求項4】 無機微粒子が気相法シリカ、アルミナもしくはアルミナ水和物である請求項1～3のいずれか記載のインクジェット記録物の作成方法。

【請求項5】 架橋剤が硼酸またはその塩である請求項1～4のいずれか記載のインクジェット記録物の作成方法。

【請求項6】 耐水性支持体がポリオレフィン樹脂ラミネート紙であり、該ラミネート紙上にインク受容層を有する請求項1～5のいずれか記載のインクジェット記録物の作成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録物の作成方法に関し、更に詳しくは、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性に優れ、かつ印字後の保存性が改良されたインクジェット記録物の作成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカやアルミナ等の顔料をポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】例えば、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【0004】一方、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同平10-193776号、同10-203006号、同10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと

称す）を用いることが開示されている。一次粒子の平均粒径が30nm以下の超微粒子とくに気相法シリカは、インク吸収性が良好で高い光沢の記録材料が得られるという特徴がある。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々光沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上に気相法シリカを主体とするインク受容層が塗設された記録材料が提案されている。

【0005】従来から一般的に用いられてきた紙支持体は、それ自体がインク吸収層としての役割を有していたが、前述したポリオレフィン樹脂被覆紙等の耐水性支持体は、紙支持体と違ってインクを吸収することができないため、支持体上に設けられたインク受容層のインク吸収性が重要であり、インク受容層の空隙率を高める必要がある。従って、気相法シリカ等の無機微粒子の塗布量を多くし、更に、無機微粒子に対するバインダーの比率を低減する必要があった。

【0006】しかしながら無機の超微粒子を用いた高空隙率の記録層を有するインクジェット記録材料は、インク吸収性は非常に優れているが、耐水性に劣っていたり、印字後の保管中に印字画像が変色しやすいという問題を有している。即ち、無機超微粒子の空隙層を有する記録媒体は、耐光性に劣るだけでなく、特に大気中の微量ガスによる退色が生じやすいという問題が十分には解決できていない。

【0007】微量ガスによる退色の防止剤および耐光性改良剤として知られている化合物には、無機超微粒子からなる多孔質インク受容層に含有した場合、微量ガスによる退色を防止する効果（以降、耐ガス性という）があっても完全とは言えず、耐光性が良くなっても耐ガス性が悪くなったりするため、銀塩写真並の保存性を確保するのは極めて困難である。

【0008】一方、印字後の画像表面に被覆層を設けて、その保護作用により画像保存性を改良するという技術も多数提案されている。例えば、特開平11-277724号、特開2000-25370号、同2001-18379号、同2001-18380号等には各種樹脂溶液を塗布して被覆層を形成する方法が示されているが、装置が大型化したり、塗布層の後処理が必要である等の欠点を有している。また特開平8-174989号、特開2001-213044号等にはオーバーコート樹脂層を耐熱性フィルムを介して熱転写する方法が、さらに特開平8-252883号、同9-226107号、同11-301099号、特開2000-280601号等には記録した表面にラミネートフィルムを貼り合わせる技術が開示されているが、高い空隙率の多孔質インクジェット記録層を有する記録材料には耐ガス性の効果が十分とはいえなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、フォトライクの高光沢、高インク吸収性のインクジェット記録材料に形成された印字画像の耐ガス性が飛躍的に改良される記録物の作成方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、耐水性支持体上に無機微粒子と親水性バインダーと架橋剤を含有する多孔質のインク受容層を有するインクジェット記録材料に印字した後、記録した表面にラミネートフィルムを貼り合わせることを特徴とするインクジェット記録物の作成方法により達成される。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるインクジェット記録材料には、好ましくはシリカ、アルミナもしくはアルミナ水和物の微粒子が用いられ、特に気相法シリカ超微粒子によって皮膜中に形成された空隙にインクを吸収させるものである。高いインク吸収性を発現させるためには空隙容量を高める必要があり、このため支持体上には比較的多量の無機微粒子を塗布する必要があり、また、親水性バインダー量は空隙率を高めるために減量することが好ましい。

【0012】本発明に好ましく用いられる無機超微粒子は、インク受容層に $8\text{ g}/\text{m}^2$ 以上含有するのが好ましく、 $10\sim 30\text{ g}/\text{m}^2$ の範囲で用いるのがより好ましい。この範囲より少ないと、インク吸収性が劣る。親水性バインダー量は、無機微粒子に対して $5\sim 40$ 質量%（すなわち親水性バインダーに対する無機微粒子の質量比（PB比）が $20\sim 2.5$ ）、好ましくは $10\sim 35$ 質量%（すなわちPB比が $10\sim 約2.9$ ）であることが好ましい。このように親水性バインダーの比率を小さくすることによって、インク吸収性は向上するが、印字後の耐ガス性がとくに低下しやすく、本発明はこの耐ガス性を著しく改善することができる。

【0013】本発明において、無機微粒子はインク受容層中に主たる割合、すなわちインク受容層の全固形分に対して $50$ 質量%以上、好ましくは $60$ 質量%以上、より好ましくは $65$ 質量%以上含有することが好ましい。

【0014】気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、トクヤマ株式会社からQSタイプとして市販されており入手することができる。

【0015】本発明に用いられる無機超微粒子とくに気相法シリカ、アルミナもしくはアルミナ水和物の一次粒

子の平均粒径は $30\text{ nm}$ 以下が好ましい。とくに好ましくは一次粒子の平均粒径が $3\sim 20\text{ nm}$ でかつBET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（好ましくは $250\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ ）のものを用いることである。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から $1\text{ g}$ の試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer, Emmett, Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子 $1$ 個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【0016】本発明において、無機超微粒子とともに用いられる親水性バインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0017】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が $80$ 以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度 $200\sim 5000$ のものが好ましい。

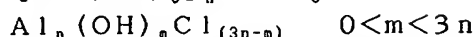
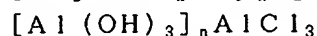
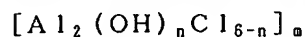
【0018】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭 $61-10483$ 号に記載されているような、第 $1\sim 3$ 級アミノ基や第 $4$ 級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0019】本発明においては、上記親水性バインダーと共にそのバインダーの架橋剤（硬膜剤）が用いられる。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（ $2$ -クロロエチル尿素）、 $2$ -ヒドロキシ- $4$ 、 $6$ -ジクロロ- $1$ 、 $3$ 、 $5$ トリアジン、米国特許第 $3,288,775$ 号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第 $3,635,718$ 号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第 $2,732,316$ 号記載の如き $N$ -メチロール化合物、米国特許第 $3,103,437$ 号記載の如きイソシアナート類、米国特許第 $3,017,280$ 号、同 $2,983,611$ 号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第 $3,100,704$ 号記載の如きカルボジミド系化合物類、米国特許第 $3,091,537$ 号記載

の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸またはほう酸塩が好ましい。

【0020】上記架橋剤の使用量は、親水性バインダーの種類、架橋剤の種類、無機微粒子の種類やP/B比などにより変化するが、概ね親水性バインダー1g当たり5～600mg、好ましくは10～500mgの範囲である。

【0021】本発明に用いられるインクジェット記録材料は、無機微粒子と組み合わせて、カチオン性化合物を含有することが好ましい。カチオン性化合物としては、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合体、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平



式1

式2

式3

【0025】これらのものは多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)の名で水処理剤として、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(Paho)の名で、また、(株)理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、pHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。

【0026】本発明において、上記水溶性の金属化合物のインク受容層中の含有量は、気相法シリカ微粒子に対して0.1～10質量%が好ましく、更に好ましくは1～5質量%である。

【0027】インク受容層の膜面pHは3～6が好ましく、この膜面pHは、J. TAPPI紙バルブ試験方法N0. 49に記載の方法に従って、蒸留水を用い、30秒後に測定した表面pHである。

【0028】インク受容層には、更に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒(例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等)や重合体粒子(例えば、

1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000～10万程度が好ましい。これらのカチオン性ポリマーの使用量は無機超微粒子に対して0.1～20質量%、好ましくは1～10質量%である。

【0022】水溶性金属化合物として、特に水溶性アルミニウム化合物が好ましい。水溶性アルミニウム化合物は、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムシヨウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物がある。特に、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が好ましい。

【0023】前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記的一般式1、2又は3で示され、例えば $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ 、 $[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【0024】

スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子)を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

【0029】本発明において、インク受容層に界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでもよい。1種もしくは2種以上界面活性剤をインク受容層塗液中に添加するが、2種以上の界面活性剤を組み合わせ使用することもできる。界面活性剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー100gに対して0.001～5gが好ましく、より好ましくは0.01～3gである。

【0030】本発明において、インク受容層には更に、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0031】本発明に用いられる耐水性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹

脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、及び紙の両面もしくは片面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる耐水性支持体の厚みは、約50〜300 $\mu$ m程度が好ましい。

【0032】本発明において好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0033】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30〜250 g/㎡が好ましい。

【0034】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0035】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

【0036】本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を

照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5〜50 $\mu$ mの厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

【0037】本発明における支持体には帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせで含有せしめることができる。

【0038】本発明において、インク受容層の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドリップ方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

【0039】本発明において、インクジェット記録材料には、少なくとも1つの無機微粒子とくに気相法シリカを含有する層に加え、さらにインク吸収層、インク定着層、中間層、保護層等を設けてもよい。例えば、下層に水溶性ポリマー層を塗設したり、上層に膨潤層或多孔質層を塗設しても良い。特に下層の気相法シリカより少ない塗布量でアルミナもしくはアルミナ水和物の多孔質上層を設けることにより印字濃度が高く保存性に優れたインクジェット記録材料を得ることができる。

【0040】本発明に用いられるインク組成物の染料としては、多く一般に知られるところの直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、油性染料などが挙げられ何れも使用できるが、中でも水溶性染料は記録液の性能上好ましく使用される。

【0041】特に好ましいものとしては、C. I. ダイレクトレッド-2、-4、-9、-23、-26、-31、-39、-62、-63、-72、-75、-76、-79、-80、-81、-83、-84、-89、-92、-95、-111、-173、-184、-207、-211、-212、-214、-218、-221、-223、-224、-225、-226、-227、-232、-233、-240、-241、-242、-243、及び-247、C. I. ダイレクトバイオレット-7、-9、-47、-48、-51、-66、-90、-93、-94、-95、-98、-100、及び-101、C. I. ダイレクトイエロー-

8、-9、-11、-12、-27、-28、-29、-33、-35、-39、-41、-44、-50、-53、-58、-59、-68、-86、-87、-93、-95、-96、-98、-100、-106、-108、-109、-110、-130、-132、-142、-144、-161、及び-163、C. I. ダイレクトブルー-1、-10、-15、-22、-25、-55、-67、-68、-71、-76、-77、-78、-80、-84、-86、-87、-90、-98、-106、-108、-109、151、-156、-158、-159、-160、-168、-189、-192、-193、-194、-199、-200、-201、-202、-203、-207、-211、-213、-214、-218-225、-229、-236、-237、-244、-248、-249、-251、-252、-264、-270、-280、-288、-289、及び-291。

【0042】C. I. ダイレクトブラック-9、-17、-19、-22、-32、-51、-56、-62、-69、-77、-80、-91、-94、-97、-106、-154、-166、-168、-173、及び-199、C. I. アシッドレッド-35、-42、-52、-57、-62、-80、-82、-111、-114、-118、-119、-127、-128、-131、-143、-151、-154、-158、-249、-254、-261、-263、-266、-289、-299、-301、-305、-336、-337、-361、-396、及び-397、C. I. アシッドバイオレット-5、-34、-43、-47、-48、-90、-103、及び-126、C. I. アシッドイエロー-17、-19、-23、-25、-39、-40、-42、-44、-49、-50、-61、-64、-76、-79、-110、-127、-135、-143、-151、-159、-169、-174、-190、-195、-196、-197、-199、-218、-219、-222、及び-227。

【0043】C. I. アシッドブルー-9、-25、-40、-41、-62、-72、-76、-78、-80、-82、-92、-106、-112、-113、-120、127:1、-129、-138、-143、-175、-181、-205、-207、-220、-221、-230、-232、-247、-258、-260、-264、-271、-277、-278、-279、-280、-288、-290、及び-326、C. I. アシッドブラック-7、-24、-29、-48、-52:1、及び-172-1、C. I. リアクティブレッド-3、-13、-17、-19、-21、-22、-23、-24、-29、-35、-37、-40、-41、-43、-45、-49、及び-

55、C. I. リアクティブバイオレット-1、-3、-4、-5、-6、-7、-8、-9、-16、-17、-22、-23、-24、-26、-27、-33、及び-34、C. I. リアクティブイエロー-2、-3、-13、-14、-15、-17、-18、-23、-24、-25、-26、-27、-29、-35、-37、-41、及び-42、C. I. リアクティブブルー-2、-3、-5、-8、-10、-13、-14、-15、-17、-18、-19、-21、-23、-26、-27、-28、-29、及び-38。

【0044】C. I. リアクティブブラック-4、-5、-8、-14、-21、-23、-26、-31、-32、及び-34、C. I. ベーシックレッド-12、-13、-14、-15、-18、-22、-23、-24、-25、-27、-29、-35、-36、-38、-39、-45、及び-46、C. I. ベーシックバイオレット-1、-2、-3、-7、-10、-15、-16、-20、-21、-25、-27、-28、-35、-37、-39、-40、及び-48、C. I. ベーシックイエロー-1、-2、-4、-11、-13、-14、-15、-19、-21、-23、-24、-29、-32、-36、-39、及び-40、C. I. ベーシックブルー-1、-3、-5、-7、-9、-22、-26、-41、-45、-46、-47、-54、-57、-60、-62、-65、-66、-69、及び-71、C. I. ベーシックブラック8等が挙げられる。銅フタロシアニン染料としては、C. I. ダイレクトブルー-86、-87、-199等が挙げられる。

【0045】これらの染料のうち、耐ガス性に比較的劣っている染料は、直接染料であり、特に銅フタロシアニン染料、例えばC. I. ダイレクトブルー199等である。従って本発明を実施するに際しては、耐水性支持体上に無機微粒子を含有する多孔質のインク受容層を設けたインクジェット記録材料に、染料として直接染料を含む少なくとも1つのインク組成物を用いて記録する場合に、本発明の効果が顕著に発揮される。

【0046】本発明に用いられるインク組成物には、有機溶媒として多価アルコールが用いられることが好ましい。多価アルコールの添加量は1~30質量%程度が好ましく、より好ましくは3~20質量%である。多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0047】また本発明に用いられるインク組成物には、グリコールエーテル類が用いられることが好ましい。グリコールエーテル類としては、例えばエチレング

リコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。その添加量は3~30質量%程度が好ましく、より好ましくは5~15質量%である。

【0048】本発明においては、前述のインクジェット記録材料に、インクジェット方式で印字した後、インク画像が乾かない内に、もしくは乾いた後に、画像表面に透明なラミネートフィルムが貼り合わされる。貼り合わせは、加熱しても、加熱しなくても構わない。

【0049】ラミネートフィルムは、透明の基材に粘着剤ないし接着剤を塗布したものが好ましく用いられる。透明基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイト、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニル等の各種フィルムが挙げられる。透明基材の厚みは、一般的には20~200 $\mu$ m、好ましくは30~100 $\mu$ m程度である。これらの基材には、2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、(2-ヒドロキシフェニル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等の紫外線吸収剤を含有せしめても良い。

【0050】粘着剤ないし接着剤には、ヒートシールタイプや感圧接着剤タイプの樹脂が公的に用いられる。樹脂としてはスチレン系、ブタジエン系、アクリル系、ウレタン系等の任意のものが用いられるが、アクリル系接着剤が好ましく、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、N-メチロールアクリルアミン等のアクリルモノマーと、これに共重合可能なエチレン系モノマーやスチレン系モノマー等の共重合物が使用できる。

#### 【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明する

##### <記録シート1A>

気相法シリカ(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g)	100部
ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重縮合物	3部
(第一工業製薬(株)製、商品名シャロールDC902P)	
ポリビニルアルコール	27部
(商品名:PVA235、(株) 製、化度88%、平均重合度3500)	
塩基性ポリ水酸化アルミニウム(理研 株製の WT)	3部
両性界面活性剤	0.3部
(商品名:SWAM AM-2150、日本 製)	

【0056】<記録シート2A>上記記録シート1のイ

が、本発明の内容は実施例に限られるものではない。なお、部とは固形分質量部を意味する。

#### 【0052】実施例1

広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)と針葉樹晒サルファイトパルプ(NBSP)の1:1混合物をカナディアスタンダードフリーネスで300mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5質量%、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0質量%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0質量%、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5質量%添加し、水で希釈して1%スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量170g/m<sup>2</sup>になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度0.918g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレン100質量%の樹脂に対して、10質量%のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を320℃で溶融し、200m/分で厚さ35 $\mu$ mになるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度0.962g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン樹脂70質量部と密度0.918の低密度ポリエチレン樹脂30質量部のブレンド樹脂組成物を同様に320℃で溶融し、厚さ30 $\mu$ mになるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。

【0053】上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下引き層をゼラチンが50mg/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して支持体を作成した。

【0054】気相法シリカとシャロールDC902P(カチオン性ポリマー)を含む水溶液を高圧ホモジナイザーで分散し、ポリビニルアルコール等を加えて下記組成となるようなインク受容層塗液を調整し、気相法シリカの塗布量が固形分で18g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥してインクジェット記録シートを作成した。尚、いずれの記録シートもインク受容層の膜面pHが4.0になるように調整した。

#### 【0055】

ンク受容層に硼酸を4部加えた以外は記録シート1と同



様とした。

【0057】得られた各々のインクジェット記録シートについて、下記の通り評価した。

【0058】＜インク吸収性＞インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製PM-800C）を用いて、C,M,Yをそれぞれ100%で印字して、印字直後にPPC用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、PPC用紙に転写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

○：全く転写しない。

△：少し転写する。

×：かなり転写する。

【0059】＜耐水性＞幅100μmの細線を100μm間隔で印字し、1日放置した後で、35℃90%相対湿度（RH）の条件下に2日間置いた後、細線の染みを下記の基準で評価した。

○：ほとんど染んでいなく、細線と細線の間隔が明確である。

△：染みがあるが、細線と細線の間が完全には潰れてい

ない。

×：細線が染み、細線と細線の間隔が無くなっている。

【0060】＜耐光性＞インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製PM-770C）を用いてCYMKのインクでそれぞれベタ印字を行い、アトラス社製サンテストCPS光退色試験機にて600W/m<sup>2</sup>で30時間照射した後、印字部の濃度を測定し、画像残存率（照射後濃度／照射前の濃度）を求め、CMYK画像の内、最も残存率が低いものを表示した。

【0061】＜耐ガス性＞上記耐光性試験と同様に印字後、空气中に室温で2ヶ月間曝露した後、印字部の濃度を測定し、画像残存率（曝露後濃度／曝露前の濃度）を求め、CMYK画像の内、最も残存率が低いものを表示した。

【0062】＜光沢度＞JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って測定した。

【0063】

【表1】

記録	吸収性	耐水性	光沢度	保 存 性(%)		備考
				耐光性	耐 性	
1A	△	○	58	76	70	比較
2A	○	○	61	76	72	比較

【0064】一方、別の記録シート1A及び2Aのインク画像が乾いた後、ラミネートフィルム（粘着層を有する厚み50μmのフィルム：LAMI CORPORATION製；LAMINATING FILM）の間に記録シートを挟み、ラミネーター（NAKABAYASHI Co. LTD製；PACLAMI PRO；Model PLP-325）を用いて加熱温度125℃で貼り付け、それぞれ記録シート1B及び2Bを作成し

た。またラミネートの代わりに、ウレタン系水溶性UV硬化樹脂溶液をワイヤーバーを用いて乾燥膜厚2μmとなるように塗布乾燥して、それぞれ記録シート1C及び2Cを作成した。光沢度、耐光性および耐ガス性を上記のように評価し、その結果を表2に示す。

【0065】

【表2】

記録	光沢度	保 存 性(%)		備考
		耐光性	耐 性	
1B	60	77	78	比較
2B	66	78	99	本発明
1C	62	78	75	比較
2C	65	78	81	比較

【0066】上記結果から明らかなように、本発明に用いる記録シート2にラミネートフィルムを貼り付けた記録シート2Bは、高いインク吸収性、高い耐水性を維持しつつ耐光性と著しい耐ガス性が改良されることが分かる。

【0067】実施例2

実施例1に用いた気相法シリカを平均一次粒径が15n

mのものに代える以外は同様に試験した。その結果、インク吸収性及び保存性はほぼ同じ結果が得られた。

【0068】実施例3

実施例1のラミネートフィルムを、厚さ80μmの紫外線吸収剤を配合した透明塩化ビニルフィルムにアクリル系接着剤を塗布したものを用いて同様に評価したところ、耐光性はいずれの記録シートも実施例1よりは若干



良くなり、耐ガス性は実施例1と同様な結果が得られた。

#### 【0069】実施例4

実施例1の支持体としてポリエステルフィルムを用いる以外は実施例1と同様に試験した結果、実施例1と同様の結果を得た。

#### 【0070】実施例5

実施例1の支持体上に下記2種類の組成のインク受容層A、B塗布液を同時にスライドビード塗布装置で塗布し

##### <インク受容層A塗布液>

気相法シリカ	100部
(平均一次粒径7nm)	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重縮合物	4部
(第一工業製薬(株)製、商品名シャロールDC902P)	
ほう酸	4部
ポリビニルアルコール	20部
(ケン化度88%、平均重合度3500)	
界面活性剤	0.3部
酢酸ジルコニウム	2部

#### 【0072】

##### <インク受容層B塗布液>

擬ベーマイト	100部
(平均一次粒径15nm、アスペクト比5の平板状)	
ほう酸	4部
ポリビニルアルコール	20部
(ケン化度88%、平均重合度3500)	
界面活性剤	0.3部
酢酸ジルコニウム	2部

【0073】塗布後の乾燥条件を下記に示す。5℃で30秒間冷却後、全固形分濃度が90質量%までを45℃10%RHで乾燥し、次いで35℃10%RHで乾燥した。

【0074】上記のようにして作成したインクジェット記録シートについて実施例1と同様に試験した結果、ラ

乾燥した。下記に示す支持体に近い下層用のインク受容層A、上層用のインク受容層B塗布液は、無機微粒子を9質量%の固形分濃度になるように高圧ホモジナイザーで分散した後調製した。これらの塗布液を、インク受容層Aは気相法シリカが固形で16g/m<sup>2</sup>、インク受容層Bの擬ベーマイトが4g/m<sup>2</sup>になるように塗布、乾燥した。

#### 【0071】

ミネートフィルムの効果は実施例1と同様であり、とくに耐ガス性は完全であった。

#### 【0075】

【発明の効果】本発明によれば、高インク吸収性、高耐水性、高光沢でかつ保存性ととくに耐ガス性に飛躍的に優れたフォトライクなインクジェット記録物が得られる。